

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

67/68 (C) Derwent

AN - 1992-222587 [27]

XA - C1992-100203

TI - Poly:ol compsns. for soft polyurethane foams - prep'd. from
polyether:poly:ol(s) having 2 and 3 functional gps., and mono:ol
with foaming agents and stabilisers

DC - A25 A32

PA - (SANN) SANYO CHEM IND LTD

NP - 2

NC - 1

PN - JP04146916 A 19920520 DW1992-27 C08G-018/48 7p *

AP: 1990JP-0270919 19901008

- JP95091356 B2 19951004 DW1995-44 C08G-018/48 5p

FD: Based on JP4146916

AP: 1990JP-0270919 19901008

PR - 1990JP-0270919 19901008

AB - JP04146916 A

Polyol compsns. for soft polyurethane (PU) foams comprise (a)
polyetherpolyols (PEPO) contg. at least 2 functional gps. and having
a mol. wt. per 1 OH gp. being 800-1700, (b) PEPO contg. at least 3
functional gps. and having a mol. wt. per 1 OH gp. being 300-8-- and
(c) mono-ols contg. one functional gp. and having a mol. wt. of
100-2000.

- Pref. (b) constitute 40-5 wt.% of the compsn. (c) are cpds. having
the structure that alkylene oxides have added to one active H-contg.
hydrocarbon alcohols and constitute 20-0.1 wt.% of the compsn.
- USE/ADVANTAGE - Soft PU foams are produced by reacting (1) organic
polyisocyanate with the polyol compsns. or polymer polyol compsns.
comprising the polyol compsns. and vinyl polymers obtd. by
polymerising vinyl monomers in at least one of (a), (b) and (c) in
the presence of foaming agents and foam stabilisers. The polyol
compsns. show good mouldability at a mould temp. of 35-60 deg.C and
provide sufficiently soft PU foams without using low b.pt.
halogenated hydrocarbon foaming agents.
- In an example, 70 pts. (by wt.) of glycerine-PO/EO adduct (mol.wt.
3000), 25 pts. of pentaerythritol-PO adduct (mol. wt. 2000), 5 pts.
of n-butanol-PO/EO adduct (mol. wt. 600, 5.0 pts. of water, 0.3 pt.
of 33% dipropylene glycol soln. of triethylenediamine. 1.0 pt. of
dimethylsiloxane foam stabiliser, 0.1 pt. of stannous octoate and
100 (index) of 2-4/2-6 tolylene diisocyanate (80/20) mixt. were
foamed in a mould held at 35-60 deg.C and cured at 150 deg.C for 10
mins. The PU foam had a core density of 26.2 kg/m³, 25% ILD of 11.4
kg/214 cm² and a compression set of 7.3% (Dwg.0/0)

⑫ 公開特許公報(A)

平4-146916

⑮ Int. Cl.⁵C 08 G 18/48
18/65
C 08 J 9/02

識別記号

NEA
NET
CFF

庁内整理番号

7602-4 J
7602-4 J
8927-4 F ※

⑭ 公開 平成4年(1992)5月20日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物および軟質ポリウレタンフォームの製法

⑯ 特 願 平2-270919

⑰ 出 願 平2(1990)10月8日

⑱ 発 明 者 太 田 英 文 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 松 永 稔 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 高 木 潤 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

㉑ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
最終頁に続く

① 発 明 の 名 称

1. 発明の名称

軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物
および軟質ポリウレタンフォームの製法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 官能基数が2以上で、水酸基1個当りの分子量が800~1700であるポリエーテルポリオールと、(b) 官能基数3以上で、水酸基1個当りの分子量300~800であるポリエーテルポリオールおよび(c) 官能基数が1で分子量が100~2000のモノオールからなることを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物。

2. (b) の量が全ポリオール組成物重量に対し40~5%である請求項1記載の組成物。

3. (c) が活性水素原子を一個有する炭化水素系アルコールにアルキレンオキサイドを付加した構造の化合物であり、(c) の量が全ポリオール組成物重量に対し20~0.1%である請求項1または2記載の組成物。

4. 請求項1~3のいずれかに記載のポリオール組成物とビニルモノマー重合体からなる重合体ポリオールであって、該重合体が(a)、(b)および(c)の少なくとも一種の中でビニルモノマーを重合させて得られる重合体ポリオール組成物。

5. 有機ポリイソシアネートとポリオールとを、触媒、発泡剤および整泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオールとして請求項1~3のいずれかに記載の組成物および/または請求項4に記載の組成物を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物および軟質ポリウレタンフォームの製法に関する。さらに詳しくはウレタン発泡液を注入する時の金型温度(以下単に金型温度と記す)が35℃~60℃の広い範囲において良好な成形性を有し、フォーム硬さの柔らかいポリウレタンフ

フォームの製造に適したモールドポリウレタンフォーム用ポリオール組成物および軟質ポリウレタンフォームの製法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリウレタンフォームの硬さを下げる方法として、フロン 11 を使用する、ポリオールの官能基数を下げる、オキシエチレン部分の多いポリエーテルポリオールを使用する（例えば特公昭 46-28793 号、特公昭 58-3488 号、特公昭 53-13700 号、特公昭 56-43247 号および特公昭 54-17360 号各公報）、および金型温度を高くする方法などがある。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながらこれらの方法は一長一短がある。すなわち、フロンを使用する方法はフロンがオゾン層を破壊するという環境問題があり、ポリオールの官能基数を下げる方法では、フォームの硬化時間が長くなる、また圧縮永久歪が大幅に悪くなり実用性に乏しい。オキシエチレン部分の多いポリエーテルポリオールを使用しワンショット法によりモールドポリウレタンフォームを成形する方

法、および金型温度を高くする方法では発泡安定性が悪く、クラック等の成形不良が発生し、目的のポリウレタンフォームの成形品が得られない。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、これらの問題点を解決し、金型温度 35℃～60℃の広い範囲において良好な成形性を有しフォーム硬さの柔らかいポリウレタンフォームを製造するのに適したポリオール組成物およびポリウレタンフォームの製法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a) 官能基数が 2 以上で、水酸基 1 個当りの分子量が 800～1700 であるポリエーテルポリオールと、(b) 官能基数 3 以上で、水酸基 1 個当りの分子量 300～800 であるポリエーテルポリオールおよび(c) 官能基数が 1 で分子量が 100～2000 のモノオールからなることを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物；上記のポリオール組成物とビニルモノマー重合体からなる重合体ポリオールであって、該重合体が (a)、(b) およ

び(c) の少なくとも一種の中でビニルモノマーを重合させて得られる重合体ポリオール組成物；および有機ポリイソシアネートとポリオールとを、触媒、発泡剤および整泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリオールとして請求項 1～3 のいずれか記載の組成物および／または請求項 4 に記載の組成物を使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製法である。

本発明において使用する (a) のポリエーテルポリオールとしては、活性水素原子を 2 個以上有する化合物（たとえばアルコール類、及びアミン類）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物が挙げられる。

アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの 2 価のアルコール、およびグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ

糖などの 3 価以上のアルコールなどが挙げられる。

アミン類としてはアンモニア；モノー、ジー、およびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；C₁～C₂₀アルキルアミン類；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの C₂～C₆アルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのポリアルキレンポリアミン；アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンなどの芳香族アミン類；イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミンなどの脂環式アミン類；アミノエチルピペラジン、特公昭 55-21044 号公報記載の複素環式アミン類などが挙げられる。これらの活性水素原子化合物は 2 種以上併用してもよい。これらのうちで好ましいのはアルコール類である。

上記活性水素原子化合物に付加させるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（以

下EOと略記)、プロピレンオキシド(以下POと略記)、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 2, 3-ブチレンオキシド等およびこれらの2種以上の併用が挙げられ、好ましくはEOとPOの併用であり、付加形式はブロック付加でもランダム付加でもよい。

ポリオール(a)の官能基数は通常2以上、好ましくは2.5~4.0である。官能基数が2未満では、圧縮永久歪が悪くなり、硬化時間が長くなる。

ポリオール(a)の水酸基1個当りの分子量は、通常800~1700、好ましくは900~1500である。水酸基1個当りの分子量が800未満ではフォーム崩壊し圧縮永久歪が悪くなり、1700を越えると、圧縮永久歪が悪くなり、硬化時間が長くなる。

(b)のポリエーテルポリオールとしては活性水素原子を3個以上を有する化合物(例えばアルコール類、及びアミン類)にアルキレンオキシドが付加した構造が挙げられる。

上記活性水素原子化合物に付加させるアルキレンオキシドとしては、EO、PO、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-, 2, 3-ブチレンオキシド等およびこれらの2種以上の併用が挙げられ、好ましくはEOとPOの併用であり、付加形式はブロック付加でもランダム付加でもよい。

ポリオール(b)の官能基数は通常3以上、好ましくは3.0~6.0である。官能基数が3未満では圧縮永久歪が悪くなる。

ポリオール(b)の水酸基1個当りの分子量は通常300~800、好ましくは400~700である。水酸基1個当りの分子量が300未満ではフォームが崩壊し、800を越えると圧縮永久歪みが悪くなる。

モノオール(c)としては活性水素原子を1個有する炭化水素系アルコールまたはフェノール類にアルキレンオキシドを付加した構造の化合物が挙げられる。このうち好ましいものは炭化水素系アルコールにアルキレンオキシドを付加した構造の化合物である。

アルコール類としてはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シロ糖などの3価以上のアルコールが挙げられる。

アミン類としてはアンモニア; モノ-, ジ-, およびトリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類; エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのC₂~C₆アルキレンジアミン; ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどのポリアルキレンポリアミン; アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンなどの芳香族アミン類; イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミンなどの脂環式アミン類; アミノエチルピペラジン、特公昭55-21044号公報記載の複素環式アミン類などが挙げられる。これらの活性水素原子化合物は2種以上併用してもよい。これらのうちで好ましいのはアルコール類である。

炭化水素系アルコールとしては、炭素数1~18またはそれ以上の1価アルコール(例えばメタノール、エタノール、n-およびiso-プロパノール、ブタノール、2エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等の脂肪族、脂環式および芳香族アルコール)等があげられる。

フェノール類としては1価フェノール(例えばフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール)などが挙げられる。

上記活性水素原子化合物に付加させるアルキレンオキシドとしてはEO、PO、1, 2-, 1, 4-, 2, 3-ブチレンオキシド等およびこれらの2種以上の併用が挙げられ、好ましくはEOとPOであり付加形式はブロック、ランダムいずれでもよい。

モノオール(c)の分子量は通常100~2000、好ましくは400~1600である。分子量が100未満ではフォームが崩壊し、2000を越えると本発明の目的であるフォーム硬さが柔らくならず、金型温度を高くした時(45℃~

60℃)、成形フォームにルーズスキン、クラックが発生する。

本発明のポリオール組成物は上記(a)、(b)および(c)からなる。それぞれの量は全ポリオール組成物重量に基づいて(a)が通常40~95%、好ましくは50~80%、(b)が通常40~5%、好ましくは35~10%、(c)が通常20~0.1%、好ましくは15~3%である。(a)が40%未満では、反発弾性、圧縮永久歪が悪くなり、95%を越えると成形性が悪くなり、フォーム硬さが軟らかくなりにくい。(b)が5%未満では圧縮永久歪が悪くなり、40%を越えるとクラックが現れ、反発弾性が悪くなる。(c)が0.1%未満ではフォーム硬さが軟らかくなり、金型温度を高くするとクラックが発生し、20%を越えると圧縮永久歪が悪くなり、キューア性が悪くなる。

本発明のポリオール組成物とビニルモノマー重合体からなる重合体ポリオール組成物も本発明に属する。

ムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合物生成物;ジアミノジフェニルメタンと少量(例えば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物}のフォスゲン化して得られるポリイソシアネート;ポリアリールポリイソシアネート(PAPI)など;炭素数2~18の脂肪族イソシアネート[ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど];炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート(イソフロレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネートなど);炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート[キシリレンジイソシアネートなど];これらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミ基、アロファネート基、ウレア基、ビュウレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など);特願昭59-199160号公報記載の上記以外のポリイソシアネート;およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで、好ましい

重合体ポリオール組成物は上記(a)、(b)および(c)の少なくとも一種中で、ラジカル開始剤存在下、アクリロニトリル、スチレン等のビニルモノマーを重合し安定分散させたものであり、重合体ポリオール中のビニルポリマーの含量は全重合体ポリオール重量に対し、通常45%以下、好ましくは30%以下である。

本発明には有機ポリイソシアネートと上記のポリオール組成物および/または重合体ポリオール組成物を、触媒、発泡剤および整泡剤の存在下で反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する方法も属する。

本発明において使用する有機ポリイソシアネートとしてはポリウレタンに通常使用できるものが用いられる。例えば炭素数(NCO基中の炭素数を除く)8~20の芳香族ポリイソシアネート[2,4-,2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4-,4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI[粗製ジアミノフェニルメタン(ホル

のは2,4-および2,6-TDI、およびこれらの異性体の混合物である。

整泡剤としては通常、軟質ウレタンフォーム用のものが用いられる。例えばジメチルシロキサン系整泡剤などがあげられ、具体的には、日本ユニカー(株)製のL-540、トーレシリコン(株)製のSH-190、SRX-294Aなどがあげられる。

触媒は公知のものが使用できる。具体的にはカルボン酸の金属塩、例えば、酢酸ナトリウム、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルトなど;アルカリおよびアルカリ土類金属のアルコキシドおよびフェノキシド(たとえばナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシドなど);三級アミン(たとえばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ジメチルアミノメチルフェノール、ピリジンなど);第四級アンモニウム塩基(たとえばテトラエチルアンモニウムヒドロキシなど);イミダゾール類(たとえばイミダゾール、2-エチル-4-メチル

イミダゾールなど)；スズやアンチモンなどの有機金属化合物(たとえば、テトラフェニルスズ、トリブチルアンチモンオキサイド、スタナスオクトエートなど)などを挙げることができる。これらのうち好ましいものはスズやアンチモンなどの有機金属化合物、三級アミンである。

発泡剤はポリウレタンフォームに通常使われるものが使用でき、水単独、水と塩化メチレンの併用であり、好ましくは、水単独である、また本発明によりフロンを使用しなくてもフォーム硬さの軟らかい物がえられるがさらに硬さの軟らかい物が必要な場合はフロンを併用することができる。

本発明の製法において、ポリオール組成物と重合体ポリオール組成物を併用する場合、両者の合計を100重量部とすると、重合体ポリオール組成物の使用量は、通常50部以下、好ましくは20部以下である。

本発明において、各添加剤(発泡剤、整泡剤および触媒)の使用量はポリオール100重量部に対して、下記の通りである。

表1、2に示した発泡処方(表中の数字は重量部を示す)にて、金型内にウレタンフォームを発泡させたのち、ウレタンフォームを金型より取り出し軟質ポリウレタンフォームを得、その物性を測定した。

(発泡条件)

金型形状：300mm×300mm×100mm

材質：アルミ

金型温度：35～60℃

ミキシング方法：低圧マシンミキシング

原料温度：25±2℃

キュア条件：150℃×10分

(使用原料)

ポリオール(a)-1：グリセリンのPO-EO付加物、分子量3000。

ポリオール(b)：ペンタエリスリトールのPO付加物、分子量2000。

モノオール(c)-1：n-ブタノールのPO-EO付加物、分子量600。

モノオール(c)-2：n-ブタノールのPO-E

発泡剤の使用量は特に制限はないが、水の場合、通常2～8部、好ましくは3～7部である。整泡剤の使用量は、通常0.5～5部、好ましくは1～3部である。触媒の使用量は、通常0.01～3部、好ましくは0.05～2部である。

イソシアネートの使用量はNCO指数として通常70～120、好ましくは80～110である。

本発明における軟質ポリウレタンフォームの生産方式は、いわゆるスラブ、ホットキュア、コールドキュア方式でおこなえるが、このうちスラブおよびホットキュア方式が好ましく、特に好ましいのはホットキュア方式である。

ホットキュア方式において、金型温度35～60℃の広い範囲において良好な成形性を有し、目的とする密度および製造条件により金型温度を選択できる。

[実施例]

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1～6、比較例1～2

O付加物、分子量1200。

T-80：日本ポリウレタン社製、2-4/2-6トリレンジイソシアネート80/20の混合物
重合体ポリオール組成物1(P-1と略記)：上記ポリオール(a)-1 80部中でアゾビスイソイブチロニトリル1部の存在下、アクリロニトリル16部、スチレン4部を重合し分散させたもの。

表中の略号は下記の通り。

DABC033LV：トリエチレンジアミン33%ジプロピレングリコール溶液

SRX-294A：トーレスリコン製ジメチルシロキサノ系整泡剤

フォーム物性の測定法はJIS K6401で、単位は
37-密度...kg/m³

25XILD...Kg/314cm²

圧縮永久歪み...(%)

反発弾性率...(%)

である。

成形性はルーズスキンおよびクラックの有無を目視にて観察した。

表 - 1

	実 施 例			
	1	2	3	4
〈発泡処方〉				
(a)	70	70	70	65
(b)	25	25	25	25
(c) - 1	5	5		10
(c) - 2			5	
P - 1				
水	5.0	5.0	5.0	5.0
DABCO33LV	0.3	0.3	0.3	0.3
SRX-294A	1.0	1.2	1.2	1.2
スタスオクトート	0.1	0.1	0.1	0.1
T-80(指数)	100	100	100	100
金型温度(℃)	35	47	47	47
〈フォーム物性〉				
コア密度	26.2	23.8	23.4	23.8
25%ILD	11.4	10.3	11.0	9.0
圧縮永久歪	7.3	6.7	6.5	7.1
反発弾性率	42	43	43	42
〈成形性〉				
ルーススキン	無	無	無	無
クラック	無	無	無	無

表 - 2

	実 施 例			比較例	
	5	6	7	1	2
〈発泡処方〉					
(a)	70	70	55	100	100
(b)	25	25	20		
(c) - 1	5	5	5		
(c) - 2				5	
P - 1			20		
水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
DABCO33LV	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
SRX-294A	1.5	1.5	1.2	1.2	1.5
スタスオクトート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
T-80(指数)	100	90	100	100	100
金型温度(℃)	60	60	47	35	60
〈フォーム物性〉					
コア密度	22.0	22.5	24.0	26.1	22.1
25%ILD	9.1	7.8	11.1	15.6	13.5
圧縮永久歪	6.2	6.0	6.8	7.6	6.9
反発弾性率	43	43	43	42	43
〈成形性〉					
ルーススキン	無	無	無	無	有
クラック	無	無	無	無	有

〔発明の効果〕

本発明の軟質ポリウレタンフォーム用ポリオール組成物を用いることによって、従来のポリエーテルポリオールでは不可欠であるフロンのよ

うな低沸点ハロゲン化炭化水素発泡剤を用いることなく、水だけを発泡剤として用いて従来と同等のフォーム硬さの軟らかいポリウレタンフォームを得ることができ、さらに地球の環境破壊の問題も解決できる。また金型温度45℃以上の高温でも、良好な成形性を有し、低密度でフォーム硬さの柔らかいポリウレタンフォームが製造できる。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

//(C 08 G 18/48
101:00)
C 08 L 75:04

②発 明 者 秋 本 啓 一 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業
株式会社内